

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520081151667

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微萃取技术在环境检测中的一些
研究和应用

Development and Applications of Microextraction
Techniques in Environmental Detection

邹 静

指导教师姓名: 陈 曦 教 授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2011 年 05 月

论文答辩日期: 2011 年 06 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

微萃取技术在环境检测中的一些研究和应用

邹静

指导教师

陈曦
教授

厦门大学



Development and Applications of Microextraction Techniques in Environmental Detection

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master of Philosophy

By
Jing Zou

Supervised by
Prof. Xi Chen

Department of Chemistry
Xiamen University
June, 2011

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题(组)的研究成果，获得（ ）课题(组)经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定等到学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 分析方法的样品前处理技术概述	1
1.2 固相微萃取技术(SPME)概述.....	1
1.2.1 SPME 的起源和发展	1
1.2.2 SPME 的基本原理	2
1.2.2.1 固相微萃取装置.....	2
1.2.2.2 萃取机制.....	4
1.2.3 商品化 SPME 涂层	7
1.2.4 实验室制备 SPME 涂层的方法	8
1.2.4.1 物理涂渍法.....	8
1.2.4.2 溶胶-凝胶法	9
1.2.4.3 电化学聚合法.....	10
1.2.4.4 直接制备法.....	11
1.2.4.5 分子印迹法.....	11
1.3 液相微萃取技术	12
1.3.1 LPME 的发展历史	12
1.3.2 LPME 的几种萃取模式及原理.....	12
1.3.2.1 单液滴微萃取.....	12
1.3.2.2 液相微萃取/后萃取	13
1.3.2.3 中空纤维液相微萃取.....	13
1.3.2.4 连续流动微萃取.....	14
1.3.2.5 悬浮固化液滴微萃取.....	15
1.3.2.6 分散液-液微萃取	16
1.3.3 萃取效率的影响因素	17
1.3.3.1 有机溶剂与液滴大小.....	17
1.3.3.2 温度的影响.....	17
1.3.3.3 萃取时间的影响.....	18
1.3.3.4 盐效应与 pH 值.....	18
1.3.3.5 搅拌速度的影响.....	18
1.4 SPME 和 LPME 的比较及应用.....	18
1.4.1 SPME 和 LPME 的比较.....	18
1.4.2 SPME 和 LPME 的应用	19
1.4.2.1 环境监测.....	19
1.4.2.2 食品、饮料及农残的分析检测.....	19
1.4.2.3 医药与生物样品分析.....	20
1.5 论文的选题背景和工作内容	20
参 考 文 献	22
第二章 聚吡咯/石墨烯复合涂层作为固相微萃取新材料用于酚类物	

质的萃取	29
2.1 引言	29
2.2 实验部分	30
2.2.1 试剂及溶液	30
2.2.2 仪器及分析条件	30
2.2.3 GO 和 G 的制备	31
2.2.4 以 Ppy、Ppy/GO 和 Ppy/G 为涂层的 SPME 纤维的制备和表征	32
2.2.5 固相微萃取	35
2.3 结果与讨论	35
2.3.1 实验制备涂层的性质	35
2.3.1.1 三种涂层的萃取效果对比	35
2.3.1.2 不同聚合时间对涂层萃取效率的影响	36
2.3.1.3 Ppy/G 涂层与商品化涂层萃取能力的比较	37
2.3.1.4 Ppy/G 涂层的机械及热稳定性	38
2.3.1.5 Ppy/G 涂层化学稳定性	38
2.3.2 影响 SPME 萃取效率的条件优化	40
2.3.2.1 萃取时间对 SPME 萃取效率的影响	40
2.3.2.2 搅拌速度对 SPME 萃取效率的影响	41
2.3.2.3 解析温度和时间对 SPME 萃取效率的影响	42
2.3.4 方法的线性范围、精密度、检测限	43
2.3.5 实际水样的分析	43
2.4 小结	45
参 考 文 献	47
第三章 Ppy/GO 和 Ppy/G 复合涂层作为固相微萃取新材料的性能对比	51
3.1 引言	51
3.2 实验部分	52
3.2.1 试剂及溶液	52
3.2.2 实验仪器及色谱条件	52
3.2.3 以 Ppy/GO 和 Ppy/G 为涂层的 SPME 纤维的制备和表征	53
3.3 结果与讨论	53
3.3.1 两种涂层对菊酯的萃取效果对比	53
3.3.2 涂层的稳定性	54
3.3.3 萃取条件的优化	55
3.3.3.1 萃取温度和时间的影响	55
3.3.3.2 离子强度和 pH 值的影响	57
3.3.3.3 搅拌速度优化	57
3.3.3.4 解析温度 and 时间的优化	57
3.3.4 两种涂层萃取菊酯类农药方法的精密度、检测限及线性范围	60
3.3.5 环境水样的检测	61
3.4 小结	62
参 考 文 献	63

第四章 无有机溶剂提取-液相微萃取-高效液相色谱法检测热敏打印纸中的双酚 A	65
4.1 引言	65
4.2 实验部分	66
4.2.1 试剂及样品	66
4.2.2 仪器及分析条件	66
4.2.3 单液滴液相微萃取	67
4.2.4 样品制备	67
4.3 结果与讨论	68
4.3.1 萃取溶剂和液滴大小的选择	68
4.3.2 萃取条件的优化	68
4.3.2.1 搅拌速度	68
4.3.2.2 萃取温度	68
4.3.2.3 萃取时间	69
4.3.2.4 溶液盐度	70
4.3.2.5 溶液 pH	71
4.3.3 双酚 A 提取条件的选择	72
4.3.3.1 提取时间的选择	72
4.3.3.2 碱液浓度的选择	73
4.3.4 方法的线性范围、精密度、最低检出浓度	73
4.3.5 样品分析及加标回收率	74
4.4 小结	76
参 考 文 献	77
第五章 总结与展望	81
在学期间发表的论文	83
致 谢	84

Table of Contents

Table of Contents.....	I
Abstract.....	III
Charper I Preface	1
1. 1 Summary of sample preparation technique	1
1. 2 A brief overview of solid-phase microextraction(SPME)	1
1. 2. 1 Origin and development of SPME.....	1
1. 2. 2 Theories of SPME	2
1. 2. 2 .1 Thermodynamics.....	2
1. 2. 2. 2 Kinetics	4
1. 2. 3 Commercial SPME coatings	7
1. 2. 4 Laboratory-made SPME coatings.....	8
1. 2. 4. 1 Physical deposition	9
1. 2. 4. 2 Sol-gel.....	9
1. 2. 4. 3 Electrochemical deposition.....	10
1. 2. 4. 4 Derect preparation	11
1. 2. 4. 5 Molecular imprinted technique.....	11
1. 3 Liquid-phase microextraction.....	12
1. 3. 1 Origin and development of LPME	12
1. 3. 2 Extration mode of LPME	12
1. 3. 2. 1 Single-drop microextraction	12
1. 3. 2. 2 Liquid-phase microextraction with back extraction	13
1. 3. 2. 3 Hollow fiber liquid-phase microextraction.....	13
1. 3. 2. 4 Continuous-flow microextraction	14
1. 3. 2. 5 Solidification of floating organic drop liquid phase microextraction.....	15
1. 3. 2. 6 Dispersive liquid-liquid microextraction	16
1. 3. 3 The infulence factor of extraction efficiency	17
1. 3. 3. 1 Kind and size of solvents	17
1. 3. 3. 2 Temperature factor	17
1. 3. 3. 3 Extraction time.....	18
1. 3. 3. 4 Salt concentration and pH.....	18
1. 3. 3. 5 Stirring rate	18
1. 4 Comparison of SPME and LPME	18
1. 4. 1 Comparison of SPME and LPME	18
1. 4. 2 Application of SPME and LPME	19
1. 4. 2. 1 Environmental analysis.....	19
1. 4. 2. 2 Food flavor monitoring and pesticide analysis	19
1. 4. 2. 3 Bioanalytical and medical chemistry	20
1. 5 Background and research contents	20
Reference	22
Charpter II Polypyrrole/graphene composite coated fiber for the solid-phase microextraction of phenols.....	29
2. 1 Introduction.....	29
2. 2 Experimental	30

2. 2. 1 Reagents and solutions	30
2. 2. 2 Instruments and analysis conditions	30
2. 2. 3 Preparation and characterization of s GO and G.....	31
2. 2. 4 Preparation and characterization of Ppy、 Ppy/GO and Ppy/G coatings.....	32
2. 2. 5 SPME experiments.....	35
2. 3 Results and discussion	35
2. 3. 1 The properties of prepared coatings	35
2. 3. 1. 1 Extraction ability of the three home-made coatings	35
2. 3. 1. 2 Effects of deposition time	36
2. 3. 1. 3 Extraction comparison with commercial coatings	37
2. 3. 1. 4 Thermal stability and organic stability of Ppy/G coating	38
2. 3. 1. 5 Chemical stability of of Ppy/G coating.....	38
2. 3. 2 Optimiaztion of SPME conditions.....	40
2. 3. 2. 1 Extraction time	40
2. 3. 2. 2 Stirring rate	41
2. 3. 2. 3 Deportion temperature and time	42
2. 3. 4 Analytical performance	43
2. 3. 5 Real sample analysis	43
2. 4 Conclusions.....	45
Reference	47
Charppter III The extration performance comparison of Ppy/GO and Ppy/G coated fibers.....	51
3. 1 Introduction.....	51
3. 2 Experimental	52
3. 2. 1 Reagents and solutions	52
3. 2. 2 Instruments and analysis conditions	52
3. 2. 3 Preparation and characterization of Ppy/GO and Ppy/G coatings	53
3. 3 Results and discussion	53
3. 3. 1 Extraction ability of the two coatings.....	53
3. 3. 2 Stability of Ppy/GO coating	54
3. 3. 3 Optimiaztion of SPME conditions.....	55
3. 3. 3. 1 Extraction temperature and time	55
3. 3. 3. 2 Salt concentrations and pH of solution	57
3. 3. 3. 3 Stirring rate	57
3. 3. 3. 4 Deportion temperature and time	57
3. 3. 4 Analytical performance	60
3. 3. 5 Real sample analysis	61
3. 4 Conclusions.....	62
Reference	63
Chapter IV Extraction and detection BPA in heat-sensitve printed papers	65
4. 1 Introduction.....	65
4. 2 Experimental	66
4. 2. 1 Reagents and solutions	66
4. 2. 2 Instruments and analysis conditions	66
4. 2. 3 Single-drop microextraction	67

4. 2. 4 Sample preparation	67
4. 3 Results and discussion	68
4. 3. 1 Kind and size of solvent.....	68
4. 3. 2 Optimization of LPME conditions	68
4. 3. 2. 1 Stirring rate	68
4. 3. 2. 2 Extration temperature.....	68
4. 3. 2. 3 Extration time.....	69
4. 3. 2. 4 Salt concentrations of solution.....	70
4. 3. 2. pH of solution	71
4. 3. 3 Extration conditions of bisphenol A.....	72
4. 3. 3. 1 Extration time.....	72
4. 3. 3. 2 Base concentrations	73
4. 3. 4 Analytical performance	73
4. 3. 5 Sample analysis and recovery	74
4. 4 Conclusions.....	76
Reference	77
Chapter V Summary and Outlook.....	81
Publications during the study	83
Acknowledgements	84

摘 要

微萃取技术已经成为环境样品分析中一种重要的前处理技术,比较常见的包括固相和液相微萃取等方法。针对目前商品化的固相微萃取(SPME)涂层种类较少,且普遍存在机械强度低、耐热性差、选择性差、使用寿命短、价格昂贵等问题,研究工作开展了以石墨烯为材料采用电沉积法制备聚吡咯/氧化型石墨烯(Ppy/GO)和聚吡咯/还原型石墨烯(Ppy/G)等新型SPME涂层。并研究了涂层的萃取性能,建立了环境中有机污染物的分析方法。论文还首次提出了无有机溶剂提取热敏打印纸中双酚A的方法:以正辛醇为溶剂,采用液相微萃取法对提取的双酚A进行富集,初步考察了液相微萃取效率的影响因素,并对几种常见的热敏打印纸中双酚A的含量进行了定量分析。

本论文共分五章。

1. 第一章 绪论。主要介绍微萃取方面的基础知识,包括 SPME 技术起源、原理、涂层种类及制备技术,以及液相微萃取技术的发展和几种萃取模式。

2. 第二章 聚吡咯/石墨烯(Ppy/G)复合 SPME 涂层的制备、表征及其应用。以不锈钢丝为基底,采用恒电位电沉积法以聚吡咯、石墨烯为原料制备了聚吡咯涂层以及 Ppy/GO 和 Ppy/G 新型 SPME 涂层。然后以酚类化合物为目标物,主要对萃取效果较好的 Ppy/G 涂层的萃取能力、热稳定性、耐溶剂性、机械性能稳定性和使用寿命进行了详细的研究并与商品化的涂层进行性能对比。详细讨论了影响 SPME 萃取效率和 GC 分离效率的各项条件,建立了实际水样中酚类化合物的 SPME-GC 分析方法。

3. 第三章 Ppy/GO 和 Ppy/G 涂层纤维性能的比较。以拟除虫菊酯为目标物,对制备的 Ppy/GO 和 Ppy/G 两种涂层的萃取能力、热稳定性、耐溶剂性、机械性能稳定性和使用寿命进行了对比并与商品化的涂层进行性能对比。详细研究了影响 SPME 萃取效率和 GC 分离效率的各项条件,建立了 Ppy/GO 和 Ppy/G 涂层检测水中菊酯类化合物的 SPME-GC 分析方法,对比了两种方法的线性范围、检测限,重现性等参数,并对实际水样进行了检测。

4. 第四章 以正辛醇为溶剂的单液滴微萃取研究。研究工作开发了一种新型的无有机溶剂提取热敏打印纸中双酚 A 的方法,以辛醇为萃取溶剂采用单液滴微萃取模式对提取后溶液中的双酚 A 进行富集,最后用液相色谱紫外检测器进

行检测。通过对影响单液滴微萃取的条件如液滴大小、搅拌速度、萃取温度、萃取时间、溶液盐度和 pH 等的优化,建立了单液滴微萃取 HPLC 检测双酚 A 的方法。实验还对提取热敏打印纸中双酚 A 的条件提取时间及碱液浓度做了优化,然后将该方法成功用于七种热敏打印纸中双酚 A 的测定,得到了较好的检测结果。

5. 第五章 总结和展望。对本论文研究工作的总结以及固相和液相微萃取发展趋势的展望。

关键词: 固相微萃取; 单液滴微萃取; 酚类化合物; 拟除虫菊酯类农药; 双酚 A

Abstract

Microextraction has become an important pre-treatment technology in analysis of environmental samples. The solid-phase microextraction (SPME) and liquid-phase microextraction (LPM) are generally applied in the sample pre-treatment. Some drawbacks of current SPME coatings include fragility of fiber support, insufficient organic solvent and thermal stability, low extraction efficiency (especially for polar and ionic compounds) and selectivity. To overcome these drawbacks, we have developed several new SPME coatings by electrochemically polymerizing pyrrole, graphene oxide (GO) or grapheme (G) on a stainless steel wire. These SPME coatings were applied for the effective extraction of organic pollutants in real samples. In addition, a new method for extracting bisphenol A (BPA) in heat-sensitive printing papers with no solvent and enrichment with n-octanol by single-drop microextraction was proposed. The effects of extraction parameters were investigated and optimized. This method was successfully applied to the quantitative determination of heat-sensitive printed papers.

There are five chapters in this dissertation.

- 1 In the first chapter, microextraction technique, including the origin, development, theories, coatings and applications of SPME was systematically introduced. The development and kinds of extraction were also introduced.
- 2 In the second chapter, a polypyrrole (Ppy)/graphene (G) composite was synthesized and applied as a novel coating for solid-phase microextraction (SPME). The Ppy/G coated fiber was prepared by electrochemically polymerizing pyrrole and G on a stainless steel wire. The Ppy/G coated fiber for five phenols presented the highest extraction efficiency comparing to fibers coated Ppy or Ppy/graphene oxide (GO) using the same method, and better than or comparable to the various commercial fibers. The effects of extraction parameters were investigated and optimized. Coupled to gas chromatography with a flame thermionic detector, the optimized SPME method was applied to the analysis of phenols in some water samples.

- 3 In the third chapter, the properties of Ppy/GO and Ppy/G coated fiber were compared. These two coatings exhibited several good properties for SPME, such as high extraction quantities and enhanced thermal and organic solvent stability compared with commercial fibers. While using pyrethroids as targets, the effects of extraction parameters were investigated and optimized. Coupled to gas chromatography with electron capture detector, the optimized SPME methods of Ppy/GO and Ppy/G coated fiber were developed and compared. The two methods were applied to the analysis of pyrethroids in water samples, respectively.
- 4 In the fourth chapter, n-octanol was used as a solvent for liquid-phase microextraction. A new method was developed for extracting the bisphenol A in heat-sensitive printing papers with no solvent. The BPA was enriched with n-octanol by single-drop microextraction and detected by HPLC with SPD detector. The effects of extraction parameters such as the size of drop, stirring rate, extraction temperature, extraction time, salt concentration and pH of the solution were investigated and optimized. The optimized method was successfully applied to the analysis of BPA in seven popular heat-sensitive printed papers.
- 5 In the fifth chapter, the study results were summarized and the future prospect of microextraction was presented.

Keywords: Solid-phase microextraction; Liquid-phase microextraction; Phenols; Pyrethroids; Bisphenol A.

第一章 绪论

1.1 分析方法的样品前处理技术概述

近年来,如何建立一种快速、精确、准确度和灵敏度高的分析方法已经成为分析化学领域的研究重点之一。分析方法的建立通常包含以下主要步骤:现场样品取样及处理、实验室样品制备、分离和测定、统计学评价与判决以及方法付诸于实际应用。目前,一些大型精密仪器如气相色谱-质谱(GC-MS),液相色谱-质谱(LC-MS)的使用大大加速了分析方法的建立。虽然这些仪器可以对生物、环境样品及药物产品等进行高效快速的分析,但是几乎所有仪器都无法进行复杂样品的直接进样分析,因此样品前处理,也即复杂样品中对目标产物进行萃取、分离及浓缩等通常都是必须的步骤。

实际样品中分析物的含量一般较低,并且某些实际样品中存在严重的基体干扰。样品前处理过程主要包括对复杂样品进行纯化,并将待分析物富集、浓缩消除基体成分的干扰以满足进样和分析要求。传统的样品前处理技术,如液液萃取、蒸馏、过滤、层析等,普遍存在操作繁琐耗时,需要大量使用对环境和人体有害的有机溶剂和难以实现自动化等缺点。通常情况下,分析方法的应用中,有超过75%的时间耗费于样品前处理过程。同时,前处理过程中有害化学物质及大量有机溶剂的使用,造成环境污染、影响实验操作人员的健康及较高的分析成本。理想的前处理过程应当快速、易操作、成本低并能和一系列的分析仪器联用,因此建立省时高效、有机溶剂消耗少的样品前处理新技术已成为分析化学领域的研究热点。为实现样品前处理的自动化、在线化以及尽量减少有机溶剂的使用,近年发展了多种微萃取技术,如固相微萃取(Solid-phase microextraction, SPME)、膜萃取、微固相萃取(Micro-solid phase extraction, μ -SPE)、液相微萃取(Liquid-phase microextraction, LPME)等。

1.2 固相微萃取技术(SPME)概述

1.2.1 SPME 的起源和发展

上世纪八十年代末,毛细管气相色谱法已经实现对含有复杂混合物体系的分离分析。然而,由于受到GC进样技术的限制,分析物的峰展宽现象严重,色谱图所能达到的分辨率(Resolution)往往不够理想。如何降低分析物的峰展宽现象,并将低挥发性的大分子量物质快速且不致其分解地引入GC系统,也是当时

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库